

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005939

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-099683  
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 3 0 日  
Date of Application:

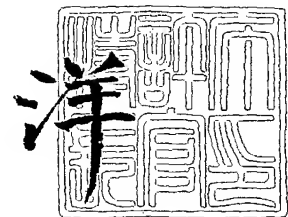
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 9 9 6 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 9 9 6 8 3 ]

出   願   人            大 陽 日 酸 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月   2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2004-4342
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	B01D 53/04
【発明者】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
【住所又は居所】	飛弾野 龍也
【氏名】	
【発明者】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
【住所又は居所】	川井 雅人
【氏名】	
【発明者】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
【住所又は居所】	中村 守光
【氏名】	
【特許出願人】	000231235
【識別番号】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号
【住所又は居所】	日本酸素株式会社
【氏名又は名称】	田口 博
【代表者】	
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	058919
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【物件名】	

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

空気液化分離装置の前処理精製装置に使用する吸着剤であって、少なくとも一つのストレートチャンネルをもつゼオライトである炭化水素除去用吸着剤。

## 【請求項 2】

前記吸着剤が H-FER 構造を有する請求項 1 記載の炭化水素除去用吸着剤。

## 【請求項 3】

前記吸着剤がイオン交換によってその細孔径を調整した MFI、MOR 構造を有する請求項 1 記載の炭化水素除去用吸着剤。

## 【請求項 4】

活性アルミナ、NaX 型ゼオライトの順に吸着剤を積層充填した吸着塔に、請求項 1 から 3 に記載の吸着剤を積層充てんした温度変動吸着式前処理精製装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化水素吸着剤及び炭化水素除去装置

【技術分野】

【0001】

本発明は空気液化分離装置を構成する前処理精製装置において、空気中に微量に含まれる炭化水素を除去するための吸着剤とその装置に関する。

【背景技術】

【0002】

窒素や酸素などのガスは産業界で最も広くかつ大量に使用されているガスである。これらのガスは一般に、空気を冷却、液化し蒸留によって分離する空気液化分離法によって製造される。

しかし空気を液化する際、その温度で固化する成分が含まれていると、流体の流路が閉塞し装置の運転が困難となる。そのような状況を避けるため、空気を冷却する前に閉塞性の成分を前処理精製装置によってあらかじめ除去することが実施されている。前処理精製装置で除去する主な閉塞性の成分には水分、二酸化炭素がある。

【0003】

また、前処理精製の方法としては、温度変動吸着 (Thermal Swing Adsorption: TSA) 方式が主流であり、数多くの文献、特許が出ている。典型的な TSA 式前処理精製装置では、吸着塔内に 2 種類の吸着剤を積層充てんし、上流部に水分を除去するための活性アルミナが、下流部には二酸化炭素を除去するための合成ゼオライトが用いられている。また合成ゼオライトとしては低分圧における二酸化炭素吸着量及び吸着剤コストなどを総合的に考慮して NaX 型ゼオライトが広く使われている。

しかし、最近になって空気液化分離装置の安全性を確保するためには、上記の成分以外に一酸化二窒素、炭化水素類などの成分も除去する必要があることが明らかとなってきた。

【0004】

一酸化二窒素は空気中に約 0.3 ppm 含まれており、水、二酸化炭素と同様に閉塞性物質である。従来は、原料空気中の一酸化二窒素の濃度が低いことから、除去対象の成分として考慮されていなかったが、大気中の一酸化二窒素濃度の増加や、空気液化分離装置の改良・改善、性能向上に伴う装置内のガス挙動の変化などから、一酸化二窒素も除去すべき成分の一つであると考えられるようになってきた。

【0005】

一方、空気中に含まれる炭化水素類は低級炭化水素とよばれる炭素数が 1~3 の物質が主であり、具体的にはメタン、アセチレン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパンなどが挙げられる。空気中においてはメタンの濃度が比較的高いが (約 1.6 ppm) その他の成分については ppb オーダーと極微量である。

これらの炭化水素類は液体酸素中に溶けて濃縮され、装置内で燃焼・爆発を起こす可能性があるため、溶解度、爆発範囲等を指標として、液体酸素中の炭化水素濃度をコントロールすることが求められている。具体的には液体酸素中の炭化水素濃度がある一定値を超えないように、保安液酸として、炭化水素類が濃縮された液体酸素を装置外へ排出している。この保安液酸中の炭化水素濃度は法律で規定されている。

【0006】

ただし、上述のように、空気液化分離装置の改良・改善、性能向上に伴う装置内のガス挙動の変化などから、保安液酸として抜き出す液体酸素溜め以外の場所で局所的に炭化水素類が濃縮する可能性も否定できない。そもそも、装置の安全性を脅かす成分が流入すること自体が好ましいことではなく、炭化水素類も前処理精製の段階で除去することが望ましい。

【0007】

Reyhing らは、従来の前処理精製装置では、プロピレン、アセチレンは除去可能だが、一酸化二窒素やその他の炭化水素類は完全に除去できないことを示したが、近年、

空気液化分離装置メーカーではこれらの成分を除去するための吸着剤について検討された結果が、以下の特許文献によって開示されている。

【非特許文献1】Dr J. Reyhing, Linde Reports on Science and Technology, 36 (1983)

【0008】

特許文献1には、カルシウムでイオン交換されたXまたはLSX型ゼオライトによって空気中からエチレンを除去できることが開示されている。

【特許文献1】特開平11-253736

【0009】

特許文献2には、カルシウムでイオン交換されたXまたはLSX型ゼオライトによって空気中から一酸化二窒素およびエチレンを除去できることが開示されている。

【特許文献2】特開2000-140550

【0010】

特許文献3には、カルシウムでイオン交換されたバインダーレスX型ゼオライトによって空気中から一酸化二窒素およびエチレンを除去できることが開示されている。

【特許文献3】特開2000-107546

【0011】

特許文献4には、カルシウムでイオン交換されたA型またはX型ゼオライトによって気中から一酸化二窒素、エチレン、プロパンを除去できることが開示されている。

【特許文献4】特開2001-62238

【0012】

特許文献5～7には、Ca-LSXとCa-Aの複合吸着剤で、一酸化二窒素および炭化水素類を除去できることが開示されている。

【特許文献5】特開2002-126436

【特許文献6】特開2002-143628

【特許文献7】特開2002-154821

【0013】

特許文献8には、カルシウムでイオン交換されたバインダーレスLSX型ゼオライトによって空気中から一酸化二窒素および炭化水素類を除去できることが開示されている。

【特許文献8】特開2002-143677

【0014】

特許文献9には、カルシウムでイオン交換されたLSX型ゼオライトによって空気中から一酸化二窒素およびエチレンを除去できることが開示されている。

【特許文献9】特開2001-129342

【0015】

これらの特許文献で開示されている内容に共通することは、いずれもX(LSX)型あるいはA型のゼオライトをカルシウムでイオン交換した吸着剤を用いることである。

カルシウムイオン交換は、一酸化二窒素や炭化水素類の中でもエチレンなど、主に特異的な相互作用によって吸着する成分に対しては有効であるが、プロパンなど特異的な相互作用を持たない成分に対しては、特段吸着に大きく寄与しないと推測できる。実際、上記特許のほとんどで実施例において効果があつた成分は一酸化二窒素、エチレンである。

すなわち、現状においては炭化水素類の中でもエチレン、アセチレン、プロピレンは比較的簡単に除去できるが、残りの炭化水素類であるメタン、エタン、プロパン(いずれも飽和炭化水素)を効率よく吸着除去できるものはなかった。

【0016】

一方、炭化水素を吸着で除去する試みは、自動車の排気ガス処理の分野でも行われている。自動車の排気ガスは一般に触媒によって処理されている。

通常、エンジン始動直後の触媒の温度は低く、触媒活性も低いことから、排気ガスが処理されないまま大気中に放出される。そこで、触媒の温度が上昇して活性が高くなるまでの間は、別途、前段に設けたゼオライトによるトラップで排気ガス中の炭化水素類を一時

的に吸着させてその放出を防いでいる。その後、排気ガス温度の上昇とともにゼオライトに吸着された炭化水素類は脱離し後段の触媒により処理される。

#### 【0017】

この分野の先行技術として、例えば特許文献10には、Csなどのアルカリ金属を含むゼオライトが有効であることが開示されており、特許文献11には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が30以上のゼオライトが有効であることが開示されている。

【特許文献10】特開2001-293368

【特許文献11】特開2003-126689

#### 【0018】

特許文献10、11には、自動車排気ガスの処理分野における炭化水素類吸着用ゼオライトの主な使用条件として以下の項目が挙げられる。

- (1) 排気ガスには比較的多くの水分が含まれている。
- (2) 排気ガスの温度は600℃以上（高速走行時には1000℃以上）である。
- (3) 十分温度が高くなるまで炭化水素類を脱離しない。
- (4) 炭化水素類濃度は少なく見積もっても数十ppm程度である。

#### 【0019】

極性の高い水分はゼオライトに優先的に吸着するため、炭化水素の吸着性能は低下する。よって水分共存下において高い炭化水素類吸着性能を有する吸着剤が求められている。一般にシリカ／アルミナ比が低いと水分の影響を強く受けるため、自動車排ガス処理の分野ではシリカ／アルミナ比の高いゼオライトが用いられる傾向にある。

高温での使用のため、ゼオライトには高い耐水熱性が必要である。ゼオライトは種類によりますが高温、水分共存下で構造が壊れやすいと言われている。一般にシリカ／アルミナ比の高いゼオライトほど耐水熱性が高いと言われている。

後段の触媒が高温になって活性が高くなると処理できないので、できるだけ高温まで炭化水素類を保持（吸着）できるゼオライトが必要とされている。

#### 【0020】

上記のような、自動車排ガス処理におけるゼオライトの条件に対し、空気液化分離の前処理精製装置としてのTSA装置では、下記のようなゼオライトの使用条件が挙げられる。

- (1) 排気ガスより少ない水分量の空気を精製する。
- (2) 5～40℃の常温で吸着させ、100～300℃の比較的低い温度で再生が行われる。
- (3) ゼオライトに高い耐水熱性を必要としない。
- (4) 空気中の炭化水素濃度は数十ppb（メタンを除く）である。

#### 【0021】

すなわち、TSA装置では、比較的、少ない水分量の空気を処理するし、また、水分に弱い吸着剤であれば、水分除去用の吸着剤の下流側に充てんすることで、水分を含まない状態での炭化水素類吸着が可能である。

そして、再生温度はランニングコストの面などからできるだけ低い温度が好ましい。つまり炭化水素類除去用吸着剤に求められる特性は、自動車の排ガス処理触媒に使われる吸着剤が、高温まで吸着保持しなければならないこととは対照的に、より低い温度で速やかに脱離することが求められる。

また、耐水熱性を必要としないので、シリカ／アルミナ比の制限はない。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0022】

上述したように、空気中の炭化水素濃度は、自動車の排ガス中の炭化水素濃度（分圧）の1000分の1以下である。吸着量は圧力、すなわち分圧によって変化するものであり、分圧が高い領域で吸着量が多くても、分圧の低い領域で吸着量が多いとは限らない。さらには、分圧が低くなればなるほど他の成分と競合吸着を起こすことで吸着阻害がおき、

より吸着しにくくなる。よって、ある特定の成分を低濃度領域で吸着するためには、強い力で吸着させなければならない。

#### 【0023】

ppbレベルの低濃度領域成分を除去する方法として一般にゲッター吸着剤が使われているが、これは化学吸着を利用したもの、つまり強い力で吸着しているため再生が困難であり、吸着させたものは再生させることなく、吸着剤を交換するのが普通である。

一方、前処理精製装置は吸着・再生を繰り返すことが前提であるため、吸着力が強すぎると、上記のような低い温度で脱離することが困難となる。よってppbレベルの低濃度成分の吸着除去と低温度での再生を両立させることは容易ではない。

以上のように、自動車の排ガス処理分野と空気液化分離装置の前処理精製装置での使用条件は大きく異なり、前処理精製の条件に適合した炭化水素吸着剤が求められている。

#### 【0024】

これまでに空气中から微量不純物である炭化水素類を除去するために様々な吸着剤が検討されているが、メタン、エタンなどの飽和炭化水素、中でも液体酸素への溶解度が小さく、比較的危険性の高いプロパンを効率的に除去できるものはなかった。そのため、大気中の低濃度の炭化水素を除去するような、空気液化分離装置の前処理精製条件に適合した炭化水素吸着剤が求められていた。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0025】

上記課題を達成するために、本発明においては、空気液化分離装置の前処理精製装置に使用する吸着剤として、少なくとも一つのストレートチャンネルをもつゼオライトである炭化水素除去用吸着剤を用いた。この炭化水素除去用吸着剤は、H-FER構造を有するか、もしくは、イオン交換によってその細孔径を調整したMFI、MOR構造を有するゼオライトであることが好ましい。

特に、プロパンを吸着させるための、MFI、MOR構造のゼオライトは、Na、Cu、Li、K、Mg、Ca、Zn、Ag、Ba、Cs、Rb、Srなどでイオン交換し、細孔径をプロパンの分子イオン径に近づけたものが好ましい。

H-MFI型、H-MOR型であっても、シリカアルミナ比が高く、Hでイオン交換したゼオライトでは、細孔径が大きすぎ、プロパンの吸着性能は劣る。

#### 【0026】

本発明のTSA式前処理精製装置における使用形態は、活性アルミナのような水分吸着剤、NaX型ゼオライトのような二酸化炭素吸着剤を、順に積層充填した吸着塔の任意の位置に、これらの吸着剤を積層充てんし、温度変動吸着式前処理精製装置（TSA式前処理精製装置）とすることで、空気液化分離装置の原料空気中のプロパンを効率よく除去することができる。

#### 【0027】

その積層の順序に関し、活性アルミナが上流側、NaXがその下流側であることは固定される。なぜなら、NaXの二酸化炭素吸着性能は水分の存在により低下するため、先に水分を除去しておくことが必要だからである。

本発明の吸着剤についても、水の存在により吸着性能に影響を与える低シリカアルミナ比の吸着剤を用いる場合は、活性アルミナの下流側に積層充てんすることが好ましい。

#### 【0028】

本発明のTSA式前処理精製装置による前処理精製プロセスに関し、原料ガスとなる供給空気の条件は、圧力が300kPa～1MPa（絶対圧力）、温度が5～40℃であり、吸着工程時の条件もそれに準ずる。一方、再生工程時の圧力は大気圧付近、温度は100～300℃で行われるのが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0029】

以上より、少なくとも一つのストレートチャンネルをもつゼオライトを炭化水素除去用吸着剤として前処理精製装置に使うことで、空気中に含まれる極低濃度の炭化水素類、特



にプロパンを除去することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

FER型、MOR型、MFI型、X型の吸着剤について、炭化水素類の吸着量を測定した。

【0031】

FER型、MOR型、MFI型、X型の細孔の模式図を、図1～4に示す。

【0032】

FER型は、短径42nm、長径54nmの細孔と、短径35nm、長径48nmのストレートチャンネルを持ち、2次元細孔構造を形成する。

MOR型は短径26nm、長径57nmの細孔と、短径65nm、長径70nmのストレートチャンネルを持ち、2次元細孔構造を形成する。

MFI型は短径53nm、長径56nmのストレートチャンネルと、短径51nm、長径55nmのジグザグのチャンネルを持ち、それらが互いに組み合わさって3次元細孔構造を形成している。

X型の細孔は、スーパーケージと呼ばれる空洞部分を有しており、3次元の細孔構造を持つ。

【0033】

これらの細孔径やストレートチャンネル径は、ゼオライトを構造的に分類する目的で、細孔の一部を形成する酸素イオン半径(0.135nm)を元に計算された数値であり、実際の細孔径は、共有結合、格子振動の影響に加え、組成(シリカアルミナ比、イオン種)、温度、水和状態などの条件によって異なる。

【非特許文献2】W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher ed., Atlas of Zeolite Structure Types, 4th Ed., Elsevier (1996)

【0034】

7種類の吸着剤について、炭化水素類の吸着量を、以下の破過曲線測定法で測定した。本測定法は吸着剤を充てんしたカラムの下部より被吸着成分を含む処理ガスを流し、カラムの上部から流出してくるガスの組成を分析する方法である。

内径17.4mm、充てん高さ400mmのカラムに吸着剤を充填し、測定前の準備として、吸着剤を温度473Kまで上昇させ、窒素を大気圧で、流量2リットル/minとるように流しながら、10時間の加熱再生を行った。

測定条件は、カラムを温度283K、圧力550kPaに保った状態で、窒素ガスに炭化水素1ppmを混合させた処理ガス11.96リットル/minをカラム下部より導入した。本条件におけるカラム内のガス流速は約160mm/minとなる。上記の温度、圧力、流速の条件は、典型的なTSA式前処理精製装置の条件に準じて選定された値である。

カラム上部から流出してくるガスの組成分析には、トレースアナリティカル社製プロセスガス分析計(RGA5)を用いた。本分析計はppbレベルの炭化水素類の組成分析が可能である。

【0035】

得られた組成分析結果より吸着剤の炭化水素吸着量を見積もることができる。具体的には、処理ガスを流し始めた時を原点として横軸に時間、縦軸に炭化水素濃度としたグラフを描くと、吸着剤が炭化水素を吸着している間は炭化水素は検出されないが、やがて吸着剤が炭化水素を吸着しきれなくなり、徐々にカラム出口炭化水素濃度は増加してくる。そしてカラム内すべての吸着剤の炭化水素吸着量が飽和に達すると、分析値は入口濃度と同じ値を示すようになる。このような状態を表した曲線を破過曲線と言うが、この破過曲線と処理ガスの流量、濃度条件(11.96リットル/min、1ppm)から、温度283K、圧力550kPaで吸着剤が処理できる炭化水素量すなわち炭化水素吸着量を見積もることができる。

## 【実施例】

## 【0036】

H-FER型の吸着剤（東ソー社製H型Ferrierite）、Na-MOR型の吸着剤（東ソー社製Na型Mordenite）、Cu-MFI型の吸着剤（東ソー社製Cu型ZSM5）について、上記の破過曲線測定法に従い、吸着性能を調べた。

これらの吸着剤は、すべてストレートチャンネルをもつゼオライトである。

## 【比較例】

## 【0037】

NaX型の吸着剤（東ソー社製NaX型ゼオライト）、CaX型の吸着剤（東ソー社製CaX型ゼオライト）、H-MOR型の吸着剤（東ソー社製H型Mordenite）、H-MFI型の吸着剤（東ソー社製H型ZSM5）について、上記の破過曲線測定法に従い、吸着性能を調べた。

これらの吸着剤のうち、H-MOR型およびH-MFI型の吸着剤はストレートチャンネルをもつが、Na-MOR型やCu-MFI型に比べると細孔径が大きい。

## 【0038】

表1に、実施例、比較例で測定を行った吸着剤について、基本構造、イオン交換を行ったイオン種、シリカアルミナ比（Si/Al）、及び炭化水素類の吸着量の測定結果を示す。

【表1】

吸着剤	構造	交換イオン	Si/Al [-]	吸着量 [mmol/kg]			
				プロパン	エチレン	プロピレン	アセチレン
実施例1	FER	H	9	6.0	4.3	≥3.0※	≥3.0※
実施例2	MOR	Na	9	1.8	1.7	≥3.0※	≥3.0※
実施例3	MFI	Cu	20	2.6	≥2.7※	≥3.0※	≥3.0※
比較例1	X	Na	1.2	0.79	1.6	≥3.0※	≥3.0※
比較例2	X	Ca	1.2	0.87	≥3.0※	≥3.0※	≥3.0※
比較例3	MOR	H	115	0.65	0.6	≥3.0※	1.5
比較例4	MFI	H	940	1.0	0.5	≥3.0※	0.86

## 【0039】

本測定では、プロピレンは全ての吸着剤、アセチレンは実施例1～3および比較例1、2の吸着剤、エチレンは実施例3と比較例2において、6時間の連続測定を行ったが、流出してくるガス中からそれぞれの炭化水素は検出されなかった。

したがって、これらの吸着剤には、カラムに導入したプロピレン、アセチレン、もしくはエチレンの総量以上の吸着量があると考え、吸着量として、導入したプロピレン、アセチレン、もしくはエチレンの総量を記載し、※を付した。

## 【0040】

本発明の吸着剤は、従来、前処理精製装置で用いられていたNaX型の吸着剤に比べ、特にプロパンの吸着量の点で優れ、最大で6倍以上の吸着量を持ち、プロパンを効率よく除去できることがわかる。

また、本発明の吸着剤は、エチレンの吸着量もNaX型と同等かそれ以上に多く、プロピレン、アセチレンもNaX型と同様に除去できる。

H-MOR型およびH-MFI型の吸着剤はストレートチャンネルをもつが、Na-MOR型やCu-MFI型に比べると細孔径が大きい。そのため、43nmの動的直径（レナードジョーンズポテンシャルから計算された値）を持つプロパン分子は、細孔壁からの十分な吸着エネルギーを得ることができず、吸着量が少なくなると考えられる。また、シリカアルミナ比が100を越えるようなものは、交換できるイオン量が少ないため、細孔調整は難しいと推定される。

## 【0041】

なお、333Kで実施例1～3に示した吸着剤について、同様の測定を行った結果も良

好だった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】 F E R 型の細孔の模式図である。

【図 2】 M O R 型の細孔の模式図である。

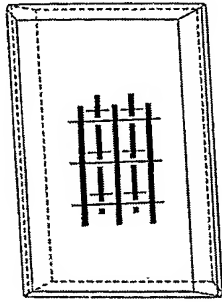
【図 3】 M F I 型の細孔の模式図である。

【図 4】 X 型の細孔の模式図である。

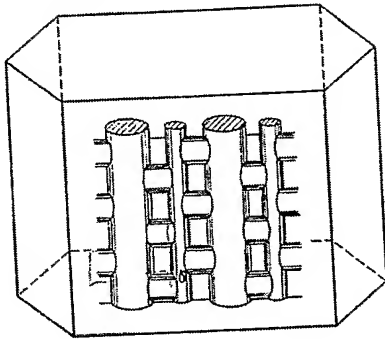
【書類名】図面

【図 1】

FER

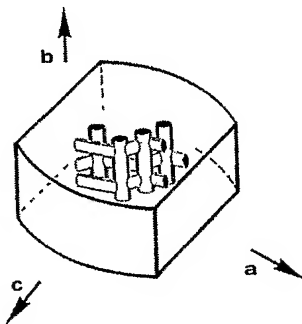


【図 2】

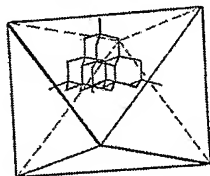


【図 3】

MFI



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 空気液化分離装置を構成する前処理精製装置において、空気中に微量に含まれる炭化水素を除去するための吸着剤を得ること。

【解決手段】 少なくとも一つのストレートチャンネルをもつオライト、特にH-FER構造を有するゼオライト、もしくは、イオン交換によってその細孔径を調整したMFI、MOR構造を有するゼオライトであること。

また活性アルミナ、NaX型ゼオライトの順に吸着剤を積層充填した吸着塔に、これらの炭化水素用吸着剤を積層充てんした温度変動吸着式前処理精製装置とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2004-099683

受付番号

50400531903

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成16年 3月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月30日

特願 2 0 0 4 - 0 9 9 6 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 1 2 3 5 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日  
新規登録  
東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号  
日本酸素株式会社

2. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2 0 0 4 年 1 0 月 1 日  
名称変更  
住所変更  
東京都品川区小山一丁目 3 番 2 6 号  
太陽日酸株式会社